

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-326207  
(P2002-326207A)

(43)公開日 平成14年11月12日(2002.11.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークコード*(参考)
B 27 K 3/36	B B A	B 27 K 3/36	2 B 2 3 0
A 01 N 33/12	1 0 1	A 01 N 33/12	1 0 1 4 H 0 1 1
43/36		43/36	A
61/00		61/00	D

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-170235(P2001-170235)

(22)出願日 平成13年5月1日(2001.5.1)

(71)出願人 000127879

株式会社エス・ディー・エス バイオテック

東京都港区芝2丁目5番6号

(72)発明者 田中 計実

茨城県つくば市緑ヶ原2丁目1番 株式会社エス・ディー・エスバイオテックつくば研究所内

(72)発明者 愛知後 貴

茨城県つくば市緑ヶ原2丁目1番 株式会社エス・ディー・エスバイオテックつくば研究所内

最終頁に続く

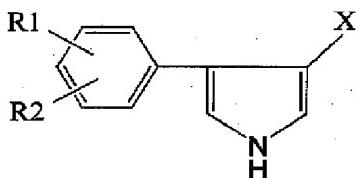
(54)【発明の名称】 木材の防汚方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】木材に微生物が発生するのを防ぐ優れた性能を有する木材防汚剤を提供する。

【解決手段】

【化1】

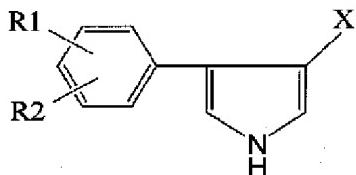


で示される3-(2-フェニルピロール誘導体(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を表し、R1とR2は同時に或いは他と独立して水素原子、ハロゲン原子またはニトロ基を表すか、R1とR2は一緒になってジハロメチレンジオキシ基を表す。)と第4級アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミンを含有する水溶液を木材防汚剤として用いる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

【化1】



(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を表し、R1とR2は同時に或いは他と独立して水素原子、ハロゲン原子またはニトロ基を表すか、R1とR2は一緒になってジハロメチレンジオキシ基を表す。)で表される3-フェニルピロール誘導体及び第4級アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミンを含有する水溶液を木材に接触させることを特徴とする木材の防汚方法。

【請求項2】3-フェニルピロール誘導体が、4-(2,2-ジフルオロー-1,3-ベンゾジオキソール-4-イル)ピロール-3-カルボニトリル及び4-(2,3-ジクロロフェニル)ピロール-3-カルボニトリルから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載の木材の防汚方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、木材の商品価値を低下させる微生物の発生を効果的に防止する木材防汚方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】木材は建材、工業用材料、土木用材料等として広範な用途に使用されているが、特に、野外、床下等の、劣化環境の厳しい場面で使用する場合、木材腐朽菌及びシロアリ等による生物劣化により、その長期の使用が困難である。そこで木材を木材腐朽菌及びシロアリから保護するために、水溶性薬剤を木材内部にまで浸透させるための加圧注入処理や、あるいは塗布、吹き付け、浸漬による表面処理が一般に行われている。

【0003】しかしながら、こうした処理を行った木材では、その表層が高い水分含量の状態となるため、処理木材を乾燥するまでの間にフザリウム属、アスペルギルス属、ペニシリウム属、トリコデルマ属などに属する微生物が発生、生育して、木材を汚染し、商品価値を著しく低下させるという問題があった。また、こうした汚染菌は、処理木材を雨水に接触する環境で使用した場合にも発生することがあり、処理木材の商品イメージ、商品価値を低下させるという問題があった。

【0004】この様な問題点に対し、シクロベンゼンジカルボキシミド系、フタルイミド系、スルファミド系、キノリン系、イミダゾール系、ベンゾチアゾール系、ト

リアゾール系、有機ヨード系、トリハロアリル系、チオシアネート系薬剤等の木材処理剤に対する添加が提案されてきた。しかしながら、処理木材で発生する様々な微生物を抑制するためには、抗菌スペクトルが広いこと、木材処理剤あるいはその水溶液中の安定性が高いこと、水溶性が高く木材内部への薬剤成分の浸透性を妨害しないことが重要であり、また特別な防汚処理を必要としない簡便な方法であることも重要であり、こうした様々な要求に応える有効な防汚方法が強く望まれていた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、従来の木材保存処理に適用可能な多くの抗生物剤について鋭意探索を行った。本検索は有効な抗生物剤の抗菌スペクトル、水溶性、広範囲なpH域、特にアルカリpH域での安定性、木材内部への浸透性を評価し、さらに複数の有効成分の組み合わせを検討するという極めて困難なものであったが、ついに4-(2,2-ジフルオロー-1,3-ベンゾジオキソール-4-イル)ピロール-3-カルボニトリル、4-(2,3-ジクロロフェニル)ピロール-3-カルボニトリル等の3-フェニルピロール系の化合物と第4級アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミンを有効成分とする抗生物剤が極めて高い防汚性を付与し、上記の課題が解決されることを見出して本発明を完成するに至った。

【0006】3-フェニルピロール化合物については、特開昭62-483および特開昭62-212306で、植物病原性微生物を防除するためまたは生きている植物をそのような微生物の攻撃から保護するため及び/または腐敗しやすい植物または動物に由来する貯蔵品を保護するためピロール誘導体を殺菌剤として用いることを記載しているが上記問題に対する言及は一切認められなかった。また木材保存剤の成分として第4級アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミンを使用することは一般に知られていることであるが、さらに3-フェニルピロール誘導体を同時に使用することで得られる極めて高い相乗的な防汚効果は従来知られていなかった。この相乗効果の詳細な理由は不明であるが、第4級アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミンの有するカチオン性物質としての効果が3-フェニルピロール誘導体の有する殺菌性を増強しているものと考えられる。

【0007】すなわち本発明は以下のものを提供するものである

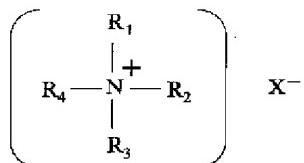
〔1〕〔化1〕で表される3-フェニルピロール誘導体及び第4級アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミンを含有する水溶液を木材に接触させることを特徴とする木材の防汚方法。

【0008】〔2〕3-フェニルピロール誘導体が、4-(2,2-ジフルオロー-1,3-ベンゾジオキソール-4-イル)ピロール-3-カルボニトリル及び4-(2,3-ジクロロフェニル)ピロール-3-カルボニ

トリルから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載の木材の防汚方法。

【0009】本発明における第4級アンモニウム化合物は下記の化学式に示される構造を有する第4級アンモニウム化合物であって、脂肪族基、炭化水素基或いはポリオキシエチレン基が同一の窒素原子に結合しているものである。かかる塩を形成するためのアニオンは特に限定されるものではない。

#### 【化2】



(ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同時に或いは他と独立して脂肪族基、炭化水素基、ポリオキシエチレン基を表す。Xはアニオン形成原子あるいは原子団を表す。)

【0010】本発明におけるポリエチレンイミンとは1,2-エチレンイミンを重合して選られるポリマーであり、ポリエチレンイミンの重合度は2～1000が好適である。本発明における防汚剤を使用するに際しては、他の何等の成分も加えず、3-フェニルピロール誘導体と第4級アンモニウム化合物或いは酸によって弱酸性から弱アルカリ性のpHとしたポリエチレンイミンを混合したものをそのまま用いても良いが、必要あれば界面活性剤、その他の製剤用補助剤を添加して、乳剤、水和剤、懸濁剤、フロアブル剤等に製剤化することも可能である。これらの製剤には、有効成分が合計量で通常0.001～90重量%、好ましくは0.01～50重量%含有される。また3-フェニルピロール誘導体と第4級アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミンの混合比は3-フェニルピロール誘導体1に対し第4級アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミンは通常1～1000の割合、好ましくは10から500の割合である。この様な製剤は、そのまで或いは水で希釈して用い、その際の木材処理液中に含有される3-フェニルピロール誘導体の濃度は通常0.1ppm～5000ppmであり、好ましくは1ppm～100ppmである。

【0011】本発明において使用される木材とは木質系材料すなわち木材、木片、木粉、木質加工品（合板、ファイバーボード、パーティクルボード、集成材等を含む）、糀殻、藁、竹材等のことであり、本発明は、これらの木材の薬剤処理後の乾燥過程、あるいは処理木材使用時の、生物的な木材汚染の防止に有用である。本発明の木材防汚方法は、木材の表面に塗布したり、木材を浸漬して含浸させたり、木材中に加圧或いは減圧して注入する等の従来用いられてきた手段を採用することにより、木材に容易に処理剤水溶液を接触させることができ

る。

【0012】本発明の木材防汚方法では、他の木材保存剤、木材防腐剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺蟻剤（シロアリ防除剤）、忌避剤、殺菌剤、共力剤と混用又は併用して木材を処理することも可能である。かかる木材保存剤として、具体的には以下のものがあげられる。ナフテン酸銅系薬剤、ナフテン酸亜鉛系薬剤、アルキルアンモニウム化合物系薬剤、銅アルキルアンモニウム化合物系薬剤、バーサチック酸亜鉛・ピレスロイド系薬剤、銅・ほう酸・アゾール化合物系薬剤、銅・アゾール化合物系薬剤、プロペタンホス・アゾール化合物系薬剤、ほう酸・アルキルアンモニウム化合物系薬剤、リグニン・銅・ホウ素化合物系薬剤、リグニン・銅・アゾール化合物系薬剤。

【0013】これらの木材保存剤の内、木材処理時の液体のpHがアルカリ域にあるものにおいては、多くの抗生素剤が不安定であり充分な防汚性が得られないという欠点があった。しかしながら本発明で開示する有効成分の組み合わせはアルカリpH域においても安定性が高く、その結果、様々な木材保存剤において使用可能であり極めて有用である。本発明の防汚方法はpH3～12、好ましくはpH6～11の広範なpH域で利用可能である。

#### 【0014】

【実施例】以下に、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこの例に限定されるものではない。なお各成分の配合量は、重量%（以下本明細書では、%と略記する。）で表示した。

#### 【0015】製剤の調製

【製剤1】4-(2,2-ジフルオロー-1,3-ベンゾジオキソール-4-イル)ピロール-3-カルボニトリルを1%の濃度で含むプロピレングリコール溶液を調製した。

【製剤2】4-(2,3-ジクロロフェニル)ピロール-3-カルボニトリルを1%の濃度で含むプロピレングリコール溶液を調製した。

【製剤3】ジデシルジメチルアンモニウムクロライドを10%の濃度で含む水溶液を調製した。

【製剤4】塩化ベンザルコニウムを10%の濃度で含む水溶液を調製した。

【製剤5】ポリエチレンイミン塩酸塩（重合度100）を10%の濃度で含む水溶液を各々調製した。これら製剤1から製剤5を単独、または混合して水で希釈し、以下に示す比較処方例及び実施処方例を得、防カビ試験に供した。

#### 【0016】

【比較処方例1】製剤1を1部に対し水99部を添加した。

【比較処方例2】製剤1を2部に対し水99部を添加した。

【比較処方例3】製剤2を1部に対し水999部を添加した。

【比較処方例4】製剤2を2部に対し水998部を添加した。

【比較処方例5】製剤3を1部に対し水999部を添加した。

【比較処方例6】製剤3を2部に対し水998部を添加した。

【比較処方例7】製剤4を1部に対し水999部を添加した。

【比較処方例8】製剤4を2部に対し水998部を添加した。

【比較処方例9】製剤5を1部に対し水999部を添加した。

【比較処方例10】製剤5を2部に対し水998部を添加した。

【実施処方例1】製剤1を1部と製剤3を1部に対し水998部を添加した。

【実施処方例2】製剤1を1部と製剤3を2部に対し水997部を添加した。

【実施処方例3】製剤1を2部と製剤3を1部に対し水997部を添加した。

【実施処方例4】製剤1を2部と製剤3を2部に対し水996部を添加した。

【実施処方例5】製剤1を1部と製剤4を1部に対し水998部を添加した。

【実施処方例6】製剤1を1部と製剤4を2部に対し水997部を添加した。

【実施処方例7】製剤1を2部と製剤4を1部に対し水997部を添加した。

【実施処方例8】製剤1を2部と製剤4を2部に対し水996部を添加した。

【実施処方例9】製剤1を1部と製剤5を1部に対し水998部を添加した。

【実施処方例10】製剤1を1部と製剤5を2部に対し水997部を添加した。

【実施処方例11】製剤1を2部と製剤5を1部に対し水997部を添加した。

【実施処方例12】製剤1を2部と製剤5を2部に対し水996部を添加した。

【実施処方例13】製剤2を1部と製剤3を1部に対し水998部を添加した。

【実施処方例14】製剤2を1部と製剤3を2部に対し水997部を添加した。

【実施処方例15】製剤2を2部と製剤3を1部に対し水997部を添加した。

【実施処方例16】製剤2を2部と製剤3を2部に対し水996部を添加した。調製したそれぞれの希釈液を、20%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを10に調整して木材処理剤溶液を得、以下の実験に供した。

#### 【0017】試験片および薬剤処理

ベイツガ木片(3cm×3cm×3cm)10個を一組の試験片とし、これを耐圧容器に入れ、次の手順で薬剤処理を行った。

1) 耐圧容器に試験片を入れ、蓋を閉めた後、真空ゲージの目盛りが700mmHgに至るまで真空ポンプで減圧を行い、この状態で30分間維持した。

2) 減圧状態を常圧状態に戻す過程において、予め準備しておいた木材処理剤溶液を容器内に導入した。

3) この容器に液送ポンプを用いて木材処理剤溶液を導入し、10気圧の圧力で加圧し、その状態を1時間維持した。その後、容器内の圧力を常圧に戻し、容器内の木材処理剤溶液を除去した。

4) 次に、真空ゲージの目盛りが700mmHgに至るまで真空ポンプで減圧を行い、この状態で10分間維持した後、試験片を取り出した。

#### 【0018】防カビ試験

木材処理剤溶液を注入した試験片は、ポリエチレン製タッパーの中に等間隔に設置し、処理した木片が乾燥しないように蓋をし、30℃の恒温室でインキュベートした。1ヶ月後、木材表面の微生物の生育を視覚的に判定し、次式によって防汚率を求めた。

【数1】(防汚率、%) = (10 - (微生物によって汚染された木片の個数)) / 10 × 100

【0019】結果を表-1に示す。

【表1】

表-1

供試製剤	木材処理剤溶液における 製剤化合物の濃度 (ppm)	防汚率 (%)
水	—	0
比較処方例1	A, 10	30
比較処方例2	A, 20	50
比較処方例3	B, 10	20
比較処方例4	B, 20	40
比較処方例5	C, 200	10
比較処方例6	C, 200	10
比較処方例7	D, 100	10
比較処方例8	D, 200	20
比較処方例9	E, 100	0
比較処方例10	E, 200	10
実施処方例1	A, 10; C, 100	80
実施処方例2	A, 10; C, 200	100
実施処方例3	A, 20; C, 100	100
実施処方例4	A, 20; C, 200	100
実施処方例5	A, 10; D, 100	60
実施処方例6	A, 10; D, 200	80
実施処方例7	A, 20; D, 100	70
実施処方例8	A, 20; D, 200	90
実施処方例9	A, 10; E, 100	60
実施処方例10	A, 10; E, 200	70
実施処方例11	A, 20; E, 100	80
実施処方例12	A, 20; E, 200	90
実施処方例13	B, 10; C, 100	50
実施処方例14	B, 10; C, 200	70
実施処方例15	B, 20; C, 100	70
実施処方例16	B, 20; C, 200	80

表中のA、B、C、D、Eは以下の化合物を示す。

A ; 4-(2, 2-ジフルオロー-1, 3-ベンゾジオキ

ソールー4-イル) ピロール-3-カルボニトリル  
B ; 4-(2, 3-ジクロロフェニル) ピロール-3-  
カルボニトリル  
C ; ジデシルジメチルアンモニウムクロライド  
D ; 塩化ベンザルコニウム  
E ; ポリエチレンイミン塩酸塩  
【0020】表-1に示される通り、4-(2, 2-ジ  
フルオロー-1, 3-ベンゾジオキソール-4-イル) ピ  
ロール-3-カルボニトリル、或いは4-(2, 3-ジ  
クロロフェニル) ピロール-3-カルボニトリルに4級  
アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミンを加えた

液で処理された木片で極めて顯著な防汚性が認められ  
た。

【0021】

【本発明の効果】本発明の木材防汚方法は、4-(2,  
2-ジフルオロー-1, 3-ベンゾジオキソール-4-イル)  
ピロール-3-カルボニトリルあるいは4-(2,  
3-ジクロロフェニル) ピロール-3-カルボニトリル  
と第4級アンモニウム化合物或いはポリエチレンイミン  
を含有する水溶液で木材を処理するものであり、これに  
より、微生物による木材汚染に対して極めて顯著な防止  
効果が得られる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 木村 卓生  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区上菅田町431  
昭和電工社宅7- 742

Fターム(参考) 2B230 AA01 AA05 CB02 CB05 CB08  
CB09 EB01  
4H011 AA02 BA01 BA06 BB04 BB09  
BB19 BC03 BC18 DA13 DH02